

[26]全国共同利用研究成果報告

<https://doi.org/10.15017/6796417>

出版情報：全国共同利用研究成果報告. 26, 2023-03. Research Institute for Applied Mechanics,
Kyushu University

バージョン：

権利関係：



金属間化合物合金における空孔型欠陥と水素原子の相互作用に関する研究

大阪公立大学・大学院工学研究科 堀史説

はじめに

原子力材料分野の中でも核融合反応炉でのプラズマ壁相互作用において水素は重要な問題の一つとして研究が進められている。プラズマからの水素原子の材料中への侵入による脆化やボイドスエリングなど機械的強度劣化を引き起こすためである。このような材料と水素原子の相互作用は熱伝導などの材料特性とも密接な関係を有し、さらに高エネルギーの水素は材料中に格子欠陥も同時に生成するため、これらの欠陥と水素の相互作用について様々な研究が行われている。一方、水素原子の材料中での振る舞いは合金種に強く依存し普遍的でなく、粒界や転位周囲への偏析の他に単一空孔型欠陥内へ複数個にわたって水素原子を捕獲するものがあることなどが示唆されている。このような特性は次世代エネルギーとして期待される水素の貯蔵などへの応用も検討されている。しかし、材料中の水素状態の評価は他の元素に比べて非常に難しく、微量検出や欠陥との結合捕獲状態などの評価は限られた手法で特定のものに限られている。そのため材料中の水素の問題は、第一原理計算でも研究が進んでおり、実験と理論計算との比較などによる研究が必要である。我々の研究においても、bcc 構造を基本とする合金の中でも B2 規則構造の Fe-Al 合金は極めて特異な合金であることが次第にわかってきた。この合金での空孔型欠陥への水素捕獲は、他の同じ B2 型 Fe-Rh 合金や Ni-Al 合金では観測されず、これまで電子線照射によって空孔を導入した場合の水素放出による実験で空孔への水素捕獲の確認を進め、実証してきた。しかし、水素を捕獲した空孔の状態についてはまだまだ不明な点が多く、今回同じ B2 型の Fe-Al 合金に対し X 線回折による構造の歪みとの相関と陽電子消滅測定の結果から空孔への水素捕獲の状態について検討を進めた。

実験方法

試料はアーク溶解にて作成した Fe-50at.%Al インゴットをおよそ 5 mm×5 mm×1 mm の板状に切出し表面を鏡面研磨したものを使用した。この試料を 3×10^{-4} Pa の真空中で、1273K で 20 時間焼鈍後に 50K 毎に 5 時間の保持しながら 973K まで温度を下げて 72 時間保持後急冷して用いた。試料は X 線回折(XRD)により B2 単相であることを確認して使用した。試料への空孔導入は京都大学複合原子力研究所(KURRI)の線形型電子線型加速器を用いて 8 MeV の電子線を照射温度 35~40°C で照射量 1×10^{18} e⁻/cm² で行い、水素注入はチオシアン酸アンモニウム溶液を用いた電気化学的手法によって行っている。これらの実験詳細は前年度と同じである。照射前後で陽電子消滅ドップラー広がり(CDB)及び XRD 測定を行った。

実験結果

前年度の結果から、欠陥導入試料への水素注入で試料内に水素が導入されており、さらに水素の捕獲サイトが空孔であると確認している。これらの試料の XRD における (211) 回折ピークの詳細な変化を図 1 に示す。電子線照射によって高角度側にピークが移動しており、

これは照射欠陥の導入による結晶の歪みであると考えられる。照射は室温で行っているため、照射で導入される格子間原子は低温で拡散することを考慮すると照射中に消滅していると考えられ残留しているのは空孔のみである。また、図2の陽電子消滅ドップラー広がりでも照射によって低運動量領域が未照射に比べ上昇しており、空孔導入を示している。そのため、X線による観測歪みは主に空孔型欠陥によると考えられる。一方、空孔導入後に水素を注入すると高角度側に移動したピークが完全に戻ってはいないが、未照射に近い値に回復する傾向を示した。これは、空孔による歪みが緩和しているためと考えられるが、空孔内部に水素原子が捕獲されて緩和したのではないかと考えられる。陽電子消滅でも水素注入によって低運動量領域の比率が低減しており、空孔内の電子密度が上昇したことを示している。これはすなわち、空孔内に水素原子が捕獲されたことと良く一致している。このように、空孔への水素捕獲の状態が歪みと電子状態で確認できることが示された。

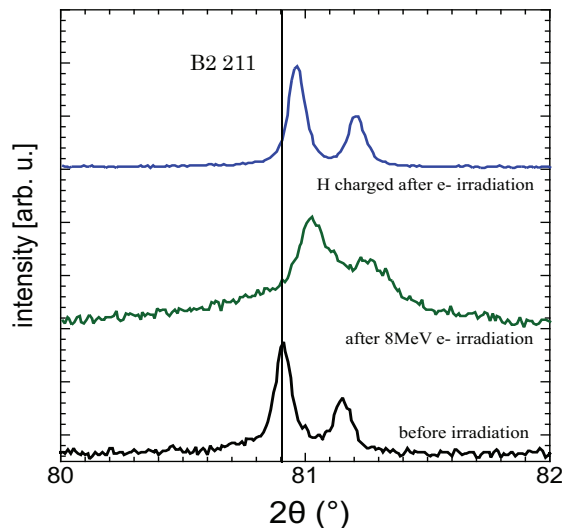


図1 電子線照射前後及び照射後に水素注入したFe50%Al合金のX線回折ピーク変化

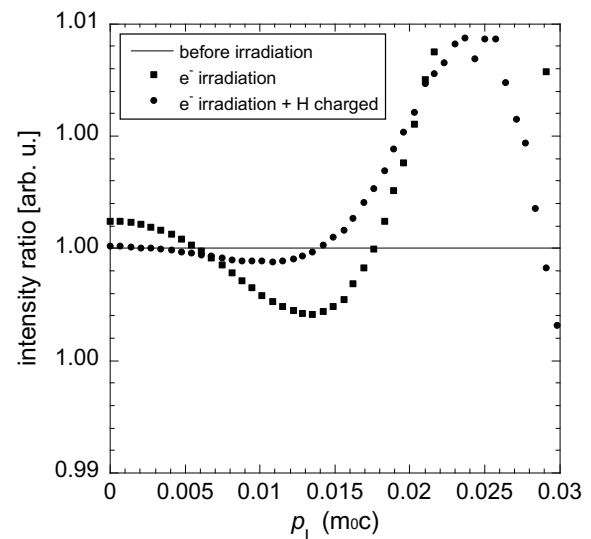


図2 電子線照射前後及び照射後に水素注入したFe50%Al合金のCDB比率曲線

謝辞：本研究は九州大学応力研の共同利用の助成を受け、同研究所の大澤一人先生及び京大複合原子力研の徐ギウ准教授との共同研究の一環として実施した。

研究成果発表

- [1] 堀史説、大友彦卓、徐虬、大澤一人、安永和史「粒子線照射により導入した Fe-Al 合金中の空孔への水素原子捕獲」日本金属学会秋季講演大会 2022 年 9 月 福岡
- [2] 安永和史、堀史説、徐虬、大澤一人「加速器照射を利用した規則型 Fe-Al 合金中の空孔制御による多量水素貯蔵に関する研究」公益財団法人若狭湾エネルギー研究センター第24回研究報告会 2022 年 11 月オンデマンド

収差補正機能付き分析電子顕微鏡による構造材料の高精度定量分析

公益財団法人若狭湾エネルギー研究センター 安永和史

九州大学応用力学研究所 渡辺英雄

1. 緒言

原子力発電は、経済的かつ効率的に安定して電力を供給するベース電源として、日本において重要な位置を占めている。また近年の地球温暖化対策として国際的に厳しく要求される温室効果ガス排出量の低減という観点からも、原子炉運転中に二酸化炭素を排出しないことは化石燃料を用いる火力発電と比べて有利である。

ところで、原子炉内で使用される燃料被覆管は、運転中に高温高压水環境における腐食や核分裂に伴い発生する中性子照射による弾き出し損傷を受けることから、材料として厳しい環境に置かれている。これまでに、燃料被覆管材料であるジルカロイ 2 (Zry-2) において、高燃焼度に対応する線量の中性子照射により空孔が平面状に集合した面状欠陥である c 成分転位ループの形成が観察されている。また燃焼度が 40 GWd/t を超えると、Zry-2 中の水素含有量が顕著に増加する現象も確認されている。照射欠陥と水素含有量の関連性を調査するためには、低燃焼度から高燃焼度にわたる照射欠陥の形成及び水素の蓄積挙動について調査する必要がある。そこで本研究では、沸騰水型原子炉及び加圧水型原子炉の燃料被覆管材料である Zry-2 及び Zry-4 の試料を用いて、まず両合金の未照射試料における水素脱離挙動について、軽イオン照射装置を用いた重水素分子イオン照射された試料を昇温脱離ガス分析 (Thermal Desorption Spectrometry : TDS) することにより調査した。さらに、Zry-4 については低燃焼度の中性子照射を模擬した重イオン照射を行い、弾き出し損傷より形成される照射欠陥の与える水素脱離挙動について調査した。

2. 実験方法

本研究では Zry-2 (Zr-1.4Sn-0.15Fe-0.09Cr-0.05Ni) 及び Zry-4 (Zr-1.3Sn-0.2Fe-0.11Cr-0.01Cr) を用い、試料の表面が六方晶の底面である c 面に平行になるように加工した。透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy : TEM) を用いた微細組織観察用の試料は、金属圧延機により板材を厚さ 0.15 mm に圧延後、直径 3 mm の円盤型に打ち抜き加工して作製した。また TDS 用の試料は、板材を厚さ約 0.5 mm に圧延後、5×10 mm に切断して作製した。加工後の Zry-2 及び Zry-4 の両合金試料は、フッ硝酸による化学研磨及び真空中での熱処理 (630℃, 2 時間) を施した。

重イオン照射実験には、九州大学応用力学研究所に設置された HVEE 社製タンデム型加速器を使用した。照射条件は、3.2 MeV の Ni^{3+} イオン、照射強度 1.0×10^{-4} dpa/s、照射量 3 dpa、照射温度 400℃ である。重水素分子イオン照射実験には、同所内設置の軽イオン照射装置を使用した。照射条件は、30 keV の D_2^+ イオン、照射量 3×10^{21} ions/m²、照射温度は室温である。重イオン照射後の試料は、集束イオンビーム (Focused Ion Beam : FIB) 法により、重イオンにより弾き出し損傷が誘起される深さ以上の深部領域まで薄膜化し断面試料とした。得られた断面試料は、走査型電子線顕微鏡・エネルギー分散分光法 (Scanning Transmission Electron Microscopy-Energy Dispersive Spectroscopy : STEM-EDS) により元素マッピングを行った。重水素分子イオン照射後の Zry-2 及び Zry-4 試料の TDS 分析は、昇温速度 1℃/s、室温～850℃の条件で行った。

3. 結果および考察

図 1 は、30 keV の D_2^+ イオンを室温において 3×10^{21} ions/m² 照射された Zry-2 及び Zry-4 試料を TDS 分析することにより得られた D_2 ガスの脱離速度の温度依存性である。 D_2^+ イオン照射された Zry-4 試料からの D_2 ガスの脱離ピークは、矢印で示すように Zry-2 試料より 100℃ 以上低温に遷移している。これまでの両ジルカロイ試料の微細組織観察から、多くの水素化物の析出サイトは金属間化合物である $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 系第二相粒子の近傍であること、さらに Zry-2 と比較して Zry-4 では第二相粒子の数密度が低いことが明らかとなっている。 D_2 ガスの脱離挙動の違いは、第二相粒子の密度に依存

して D_2^+ イオン照射により形成される水素化物の密度や大きさが Zry-2 と Zry-4 で異なり、水素化物が分解されて D_2 ガスとして放出される温度領域を変化させたことが示唆される。

図 2 は、3.2 MeV の Ni^{3+} イオンを室温において 3 dpa 照射後に 30 keV の D_2^+ イオンを室温において 3×10^{21} ions/m² 照射した Zry-4 試料及び重イオン未照射の Zry-4 に同一条件で D_2^+ イオンを照射した試料の TDS 分析により得られた D_2 ガスの脱離挙動を比較である。どちらの試料においても、300℃未満及び 500℃以上で観察される低温及び高温の 2 つのピークが存在している。重イオン照射後の Zry-4 試料では、重イオン未照射の Zry-4 試料と比較して 2 つのピーク温度が共に低温側に遷移している。さらに、重イオン照射後の Zry-4 試料では、赤い破線で囲んだ低温側のピークが鋭く明瞭に観察されている。重イオンを 3 dpa を照射された Zry-4 試料では、弾き出し損傷により形成された格子間原子が二次元的に集合した a 成分転位ループが成長し、高密度の転位網を形成していることが微細組織観察から判明しており、100℃付近の明瞭なピークとの関連性が高いと考えられる。すなわち、転位ループまたは転位網に捕獲された重水素の離脱に起因したピークである可能性が高いと考えられる。高温側のピークの低温側への遷移の理由は明確ではないが、転位網を介した重水素の高速拡散の可能性が示唆される。

4. まとめ

重水素分子イオンを照射した Zry-2 及び Zry-4 試料の D_2 ガス脱離挙動から、両合金中の $Zr(Fe,Cr)_2$ 系第二相粒子の数密度の違いが水素脱離挙動の及ぼす影響が示唆された。さらに、重イオン照射された Zry-4 試料の D_2 ガスの脱離挙動では、転位ループさらには転位網等の照射欠陥の形成に起因したと考えられる低温側の明瞭なピークが観察された。

研究組織

研究代表者：安永有史（（公財）若狭エネ研）

研究世話人：渡辺英雄（九大応力研）

研究協力者：島袋瞬，牟田口嵩史（九大応力研）

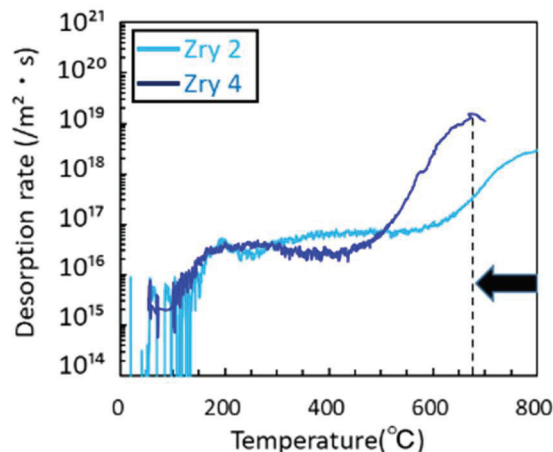


図 1 30 keV の D_2^+ イオンを室温にて 3×10^{21} ions/m² 照射した Zry-2 及び Zry-4 試料の D_2 ガスの脱離挙動。

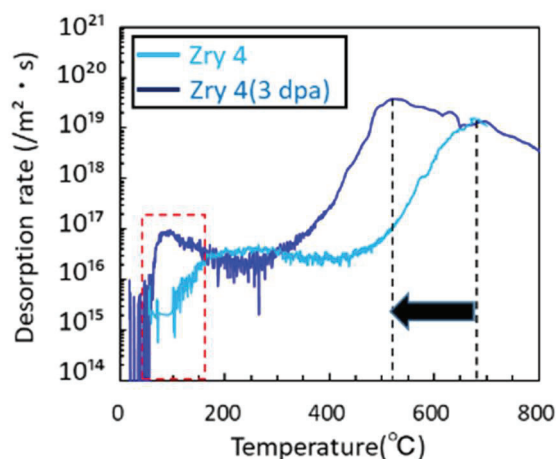


図 2 3.2 MeV の Ni^{3+} イオンを室温において 3 dpa 照射及び重イオン未照射の Zry-4 試料に 30 keV の D_2^+ イオンを室温にて 3×10^{21} ions/m² 照射後の D_2 ガスの脱離挙動。

部分電離プラズマ中の静電イオンサイクロトロン波／イオン音波の 伝播に対する中性粒子効果

九州大学総合理工学研究院 寺坂健一郎

目的

宇宙空間（星間物質）、地球大気の高層部（Ionosphere）、核融合の周辺プラズマなどでは「プラズマ」と「電氣的に中性な流体」が共存する。両者は互いに相互作用し、電離や運動量の交換などを通じて系のダイナミクスを決定する。プラズマと中性流体の相互作用を理解することは様々なシステム（核融合や地球惑星科学）に共通する重要な課題である。

プラズマ中の中性粒子の動的振る舞いは波動伝播や不安定性の成長に重要な役割を果たす。一方、従来の研究では波動場中の中性粒子の運動の影響（以下、中性粒子効果）を実験的に検証した例は極めて少ない。本研究では、プラズマ中の中性粒子効果に着目し、プラズマ中中性粒子衝突の頻度を実験的に制御した能動的実験からEIC波の分散関係に周波数の減少が生じ得ることを実験的に実証することを目的とする。柔軟な放電条件の調整が可能で、時間的・空間的に詳細な揺動計測が可能な九州大学応用力学研究所のPANTA装置と九州大学のHYPER-II装置を用い、プラズマと中性粒子の完全なデータセットをもって中性粒子効果を実証することを目指し、理論・実験の両アプローチから研究を実施した。

結果

実験に先駆け、EIC波の中性粒子効果が現れるパラメーター領域を推定するために、理論的な計算を進めた。特に、本年度は中性粒子の有限温度効果を取り込むことで、より現実に近い状況でEIC波の伝播特性を調べた。図1に中性粒子の温度を考慮した場合のEIC波の分散関係を示す。図中の(A)はEIC波、(B)は有限温度効果によって現れる中性粒子の音波が励起する静電波モード（GT mode）で、2つの伝播モードが存在可能である。この結果は、(1) 中性粒子の温度が有限な場合でもEIC波の中性粒子効果が現れる、(2) 中性粒子の動的な振る舞いによってEIC波が励起され得ることを意味しており、自然・実験室の一般的

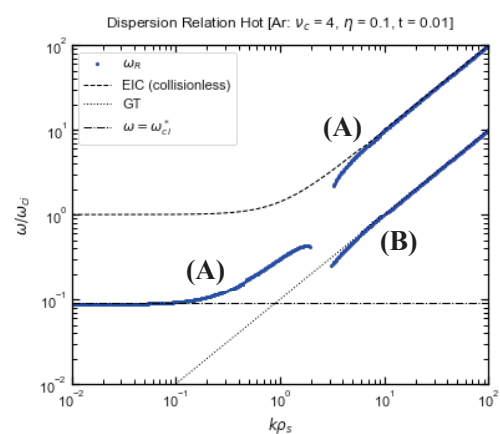


図 1. 中性粒子温度が有限な場合の EIC 波の分散関係(伝播可能領域のみを図示).

な環境において中性粒子効果が重要な意味を持つことが明らかとなった[1,2].

実験検証に関しては、PANTAに設置されているプローブアレイを用いて計測された電位揺動データを用いた検討を行った。中性粒子との運動量輸送が重要となる高ガス圧力条件下で、位相速度がイオンサイクロトロン周波数 (f_{ci}) で特徴づけられる波動が観測された。また、このモードは乱流状態への遷移とも関係しておりイオンスケールの乱流輸送を調べる新しい実験手法として重要であることが示された[3].

HYPER-II装置 (九大) では、外部からEIC波を励起するためのグリッド励起実験を行い、 f_{ci} より高周波領域で、EIC波の伝播特性に矛盾しない揺動を観測することに成功した(図2)。今後の課題は、図2において f_{ci} に近い波動の伝播速度がEIC波よりも大きくなることの原因解明や、PANTA, HYPER-IIの両装置において中性粒子効果を示す f_{ci} 以下の周波数での伝播を明らかにすることがあげられる。これらの原因は、現在の実験領域では減衰効果が大きいためであると考えられる。実験領域を広げ、プラズマと中性粒子が同等の運動量密度を持つ、より高ガス圧放電領域での実験が必要であると考えられる。

まとめと今後の展望

プラズマ波動現象に対する中性粒子効果を実証するために、PANTA装置およびHYPER-II装置を用いた研究を実施した。理論解析では、実際の実験室環境においてEIC波の中性粒子効果を検証可能であることを示した。また、中性粒子音波を用いたEIC波の励起など新しい知見を得ることもできた。

プラズマ実験では、EIC波の伝播特性を満たす揺動が観測された。また、この周波数帯の乱流にも寄与を示唆する実験結果も得られており、将来的に乱流輸送の理解を深める展開も可能であると期待される。本年度得られた結果は、日本物理学会での発表などで報告済みであり、本共同研究を通して有益な結果を得ることが出来たと言える。

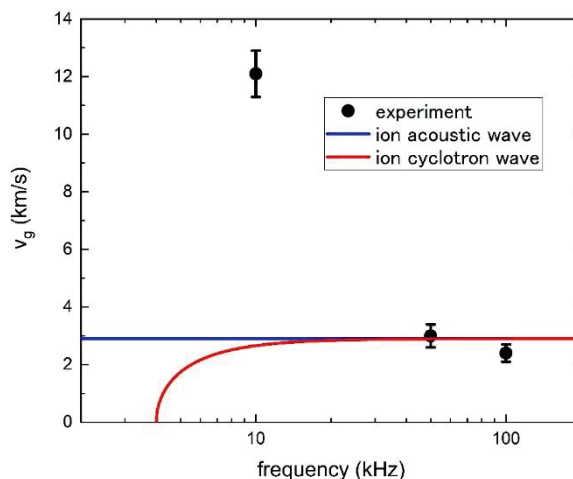


図2. HYPER-II装置のグリッド励起実験で観測された静電揺動。低周波のイオンサイクロトロン周波数近傍の群速度がEIC波やイオン音波と異なる。

[1] K. Terasaka, S. Yoshimura, Phys. Plasmas **29**, 022103 (2022).

[2] 寺坂健一郎, 吉村信次, 日本物理学会2022年秋季大会, 14aW621-11 (2022).

[3] Y. Kawachi et al., Sci. Rep. **12**, 19799 (2022).

波成二次循環の水槽実験

京都大学大学院理学研究科 吉川 裕

目的 水面を伝わる波（水面波）が海水をかき混ぜる（混合する）ことを示唆する水槽実験結果がいくつか報告されている（例えば, Babanin and Haus, 2009; Dai et al. 2010）。最近の数値実験（例えば, Tsai et al., 2017; Fujiwara et al. 2020）では、水の分子粘性による仮想波応力が水面付近にシア一流（渦有り流れ）を引き起こし、そのシア一流と水面波の相互作用で波の伝播方向に軸をもつ二次循環を形成することを示している。我々が独自に行った直接数値計算の結果では、上述の仮想波応力によるシア一流と水面波の相互作用で二次循環が生じ、海水が混合されることを確認した（今村, 2023）。しかし、その混合は先行研究の水槽実験結果からの見積もりよりも数倍小さいものであった。先行研究で用いられた水槽は幅が狭く奥行きも短いため、側壁や反射波の影響が混合を過大評価している可能性がある。

そこで我々の直接数値計算と先行研究の水槽実験の検証を目的として、応用力学研究所の深海機器力学実験水槽を利用した水槽実験を昨年度より実施している。昨年度は、波が作る二次循環の可視化に成功し、また成層した水温の時間変化から、鉛直混合が実際に生じていることを確認した。ただし初年度ということで定性的な解析にとどまっていた。そこで今年度は、可視化を工夫して二次循環の幅や深さの評価の高精度化と、新たに作成したアレイ型水温センサーを用いた水温変化の高精度化に取り組み、より定量的な評価を試みた。

実験方法 周期 1 ～2 秒（波長 1.56～6.24 m）、振幅 3～4 cm の波を造波機で発生させ、水運動の可視化（二次循環の評価）と、水温の鉛直分布の時間変化の計測（鉛直混合の評価）を行った。

水運動の可視化は、造波器からおおよそ 30 m 離れた地点の水面下数 10 cm の位置に、マイクロバブル発生装置（リビングエナジー社, FU11 型）の吐出口を設置し、直径 100 μ m 以下の泡（マイクロバブル）を発生させることで行った。造波器から約 30 m の位置にある横窓からグリーンレーザー（レーザークリエイイト社, 3010801-1W）を水中に照射することで、マイクロバブルの運動が可視化される。可視化手法のさらなる詳細は昨年度の報告書を参照されたい。今年度は、水槽をまたぐ作業台に長い定規を縦方向および横方向に設置して動画撮影することで、可視化される二次循環の幅と深さをより定量的に評価した。なお今回の報告書では紙数の制約からその解析結果の詳細は割愛する。

水温変化は、応用力学研究所の野田技術職員に作成して頂いたアレイ式水温センサーで実施した。水面から 20cm までは 1cm 間隔で、それ以深は 10cm 間隔で抵抗式水温センサーを取り付け、4Hz でサンプリングを行った。水温計アレイはマイクロレーザを照射した面より 1m ほど上流側で行った。このアレイが乱れを作らないと判断し、水温計測はマイクロバブルの可視化と同時に行った。振幅や周期を変えた実験も含めて、合計 7 回の実験で得られた水温変化を解析した。この報告書ではその一部を紹介する。

実験結果 一例として周期 1 秒、振幅 4cm の場合の水温の時間変化を示す（図 1）。成層している水温が、造波機の作動開始時刻（図の B）で生成された主波が計測地点に到達する時刻（図の C）において大きく減少している様子が見て取れる。水面から振幅の距離以内のセンサーは波の谷が到達する時刻には空中に露出することになるため、混合の様子は水深 4cm 以深の水温データから判断する。（静止水面を

$z=0$ としている。) なお、主波到達時刻の前に振幅の小さい波がみられるが、この波（前駆波とここでは呼ぶ）の成因は不明である。前駆波が何らかの影響を及ぼす可能性はあるが、今回はその影響は小さいとして、反射された主波が戻ってくる時刻（図の E）までを解析対象期間とした。

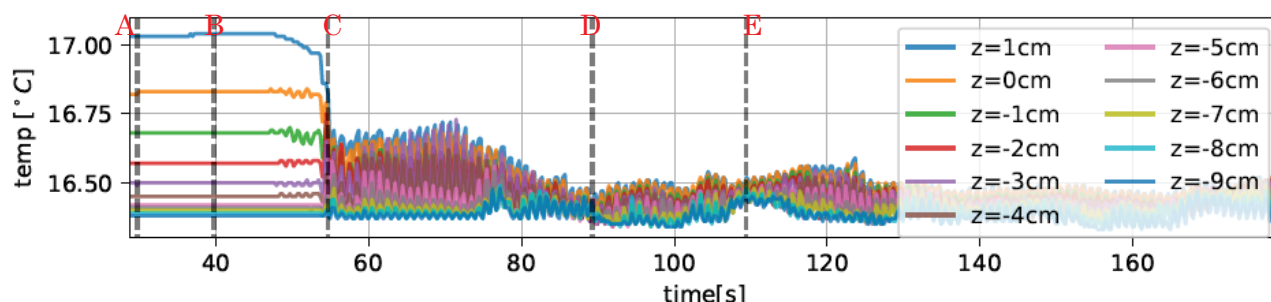


図 1：計測された水温変化の一例。 $z=0\text{cm}$ と付した線が造波機作動前の静止水面上にあるセンサー。

B が造波機作動開始時刻，C が主波到達時刻，D が反射前駆波到達時刻，E が反射主波到達時刻。

図 2 に周期 1 秒，振幅 3cm（左図）および 4cm（右図）の実験で得られた水温の鉛直分布の時間変化を示す。縦の白破線はそれぞれの実験における図 1 の A～E に対応する。振幅 3cm の実験では、主波到達後 35～40 秒後に水深 10cm 以浅で一時的な高温化がみられ、その後は主波到達時よりも高く比較的鉛直に一樣な水温分布がみられた。一時的な高温化は二次循環による高水温の移流、その後の一樣化は混合の結果と推察される。同様の傾向は振幅 4cm の実験でも見られる。ただし一時的な高温化が発生する時刻が早い。この結果は、振幅（波形勾配）が大きいほど二次循環の成長が速く、いち早く混合が生じると考えると、数値実験と整合的である。また、上記の温度変化は先行研究の水槽実験とも似ている。今後、さらに精緻な解析を進め、検証を進める予定である。

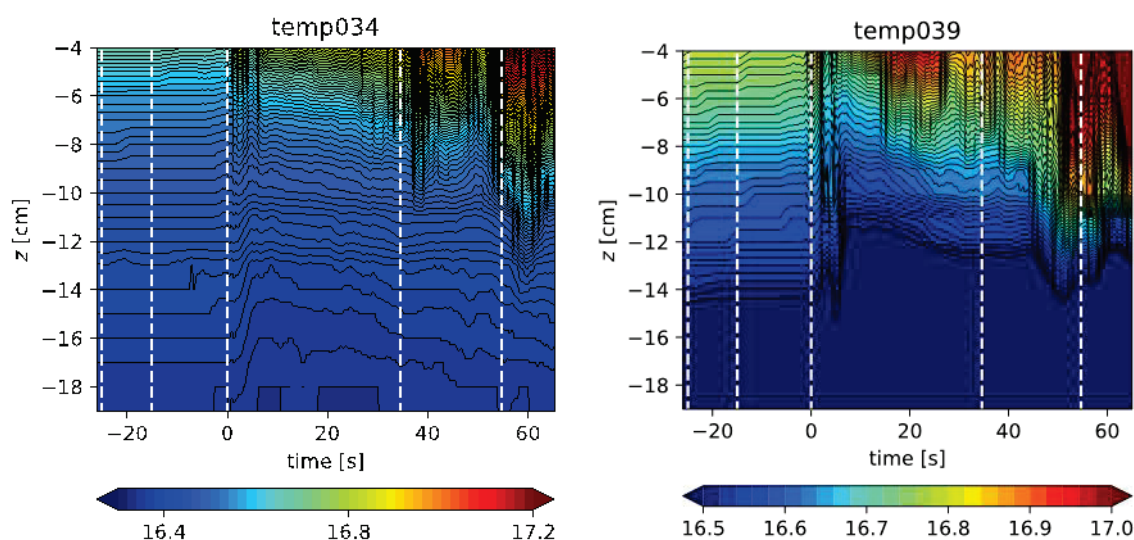


図 2：波による水温変化の例。（左図）初期水温成層が弱い場合。（右図）初期水温成層が強い場合。

謝辞 技術職員の野田氏，油布氏，前田氏には水温アレイ制作を始めとして様々な支援を頂きました。おかげさまで昨年度より詳細な計測ができました。記して感謝いたします。

研究組織 京都大学大学院理学研究科 教授 吉川 裕，博士後期課程 1 回生 今村 春香

研究成果報告 JpGU での今村春香による昨年度の成果の研究発表が学生優秀発表賞に選ばれた。

プラズマプロセスを用いた薄膜作製による安価な水素脆化防止用材料作製 III

Preparation of low-cost hydrogen embrittlement resistance thin films by plasma process

佐世保高専, 川崎仁晴、須本航輝、駕淵梨花

National Institute of Technology, Sasebo College

H. Kawasaki, K. Kojima, R. Oshibuchi

1 概要

地球温暖化防止に役立ち、かつ天候などに左右されない安定な電力供給源となり得る「水素エネルギー」関連機器は、常に高圧の水素ガスに晒されることが宿命付けられている。よって、これらの関連機器は耐水素脆化能力をもつ高価な金属を利用しなければならず、水素エネルギー関連機器の普及を妨げる要因の一つとなっている。例えば、ステンレス鋼 SUS316L やアルミニウム合金 A6061-T6 などは耐水素侵入特性が良い等の理由で水素脆化が起こりにくいとされ、高圧水素タンク等の水素利用機器の金属材料候補材として挙げられているが、安価な SUS304 に比べ 1.5~2 倍以上の価格となる。我々は以前よりこれを解決するため、水素脆化防止薄膜の作製を行い、ステンレス鋼 SUS316L やアルミニウム合金 A6061-T6 で安価な材料をコーティングする研究を行い、80%以上の水素脆化防止効果があることを明らかにした。しかしながら、例えば SUS304 等の母材に対して上述の高水素ぜい化防止材料を利用した場合、高圧水素に長時間さらすと水素脆化防止効果が減少し、かつ母材から薄膜が剥離するなどの問題も発生した。これを解決するため、本研究では、数種類の粉体ターゲットをもちいたプラズマプロセスで、基板と薄膜の界面ではより密着性がよく、高圧水素に密着する薄膜側では水素脆化防止効果が高いような傾斜機能性薄膜の作製を試みた。

2 実験装置

実験装置を図 1 に示す。成膜には通常の高周波マグネトロンスパッタリング薄膜作製装置を用いた。基板として SUS304 および分析用の Si 基板の 2 種類を用い、ターゲットとして①NiO と SUS304 の混合粉体、②TiO₂ と SUS304 の混合粉体を利用して成膜した。このとき、NiO/SUS304 の混合比を変えて薄膜を作製した[1-3]。成膜条件は、雰囲気ガスとして Ar、圧力を 10Pa とし、入

力は 100W で成膜した。作製した薄膜は走査型電子顕微鏡 (SEM: エリオニクス ERA) や XRD、AFM 等を利用して分析した。作製した薄膜の膜中の組成比は X 線光電子分光分析法 (XPS: 日本電子製: JPS9010) と同装置の Ar イオンによるデプスプロファイルを用いて解析した。

水素量の測定は佐世保高専機械工学科の高圧水素浸漬装置を用いて水素チャージ計測法で計測した。

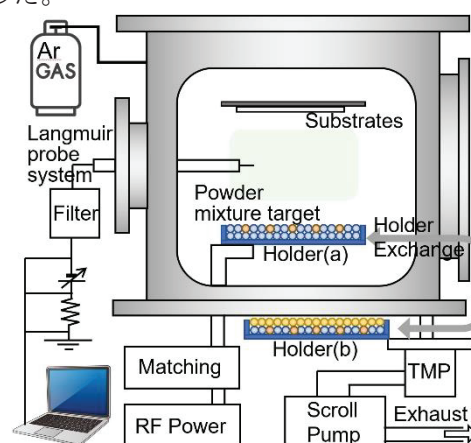


図 1 実験装置

3 実験結果

① NiO と SUS304 の混合粉体を利用した場合

NiO と SUS を混合させた粉体ターゲットを用いて Ni がドーピングされた SUS 薄膜を作製した。その後、作製された薄膜中の Ni/Fe の比と、ターゲット中の NiO₂/SUS の比との関係を XPS で調べた。結果から作成した薄膜中の Ni ドープ量は、ターゲットの粉体混合比にほぼ比例することが分かった。この結果を利用すると、複数の混合比の NiO/SUS 粉体ターゲットを準備し、徐々にその組成を変えながら成膜することで、薄膜最表面と基板と薄膜の界面とで組成を変化させ、基板との結合力が強く水素脆化効果の大きい薄膜が作製できる可能性がある。そこで、NiO/SUS304 の粉体ターゲット 0%~100%まで変化させて混合したターゲットを 11 種類準備し、通常のスパッ

タリング成膜装置（スパッタアップタイプ）のターゲットとして混合粉体ターゲットを利用し、薄膜作製をおこなった。はじめは SUS100%粉体を利用し、1 時間成膜、その後 NiO10%/SUS90%に変更し、同様に 1 時間成膜。これを、NiO20%/SUS80%と繰り返し、最後に NiO100%で成膜した。成膜結果を、XPS で、Ar イオンを用いて深さ方向にエッチングしながら Ni と Fe の組成比を分析した。結果を図 2 に示す。

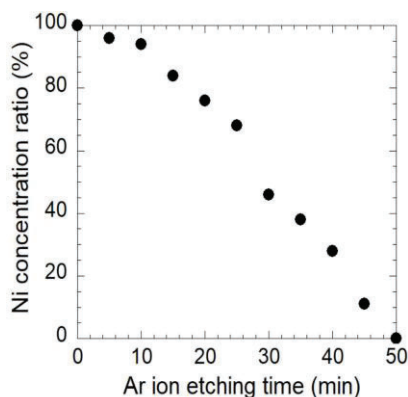


図 2 作製した Ni/SUS 薄膜の組成変化

結果から、作製した粉体ターゲットの組成に比例して Ni の膜中含有率が変化していることがわかった。このことは、今回利用した粉体ターゲットによる薄膜作製法で傾斜機能性薄膜の作製が作成可能であることを示唆している。一方、結晶性に関しては、NiO/SUS のターゲット混合比を変えても大きな違いは得られなかった。

② TiO₂ と SUS304 の混合粉体を利用した場合

TiO₂/SUS の粉体を利用して同様に薄膜作製を行い、傾斜機能性薄膜の作製が可能かどうかを検討した。その結果、図 3 に示すように傾斜機能性薄膜が作製できることがわかった。しかしながら、TiO₂/SUS の混合率の変化に伴い、結晶性が変化することがわかった。この原因は、現在検討中であるが、基板再表面のオンで変化によると考えている。

4. まとめ

NiO/SUS304 および TiO₂/SUS304 の粉体ターゲットを用いて、Ni および Ti と SUS の混合比を変化させた傾斜機能性薄膜が作製できることがわかった。今後は他の組成に対しても同様に薄

膜作製を行い同様に作製できるか調べるとともに、結晶性の変化など、より詳細な制御に関する研究を進めたい。

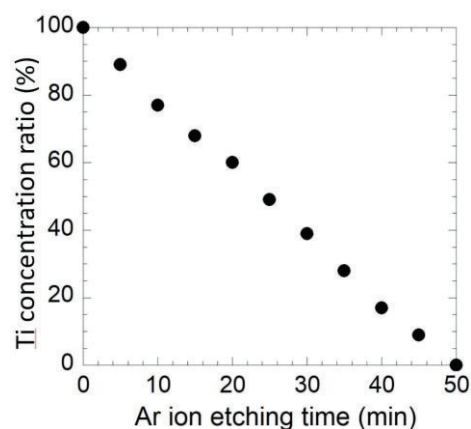


図 3 作製した Ti/SUS 薄膜の組成変化

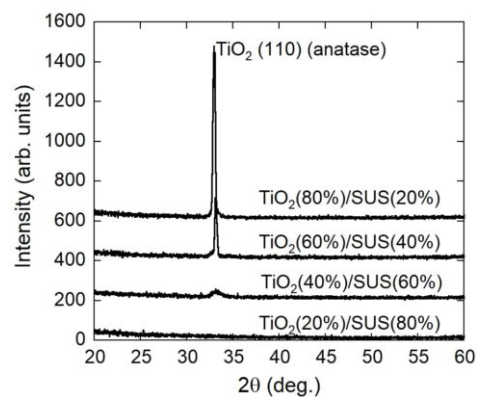


図 4 作製した Ti/SUS 薄膜の結晶性変化

謝辞

この研究の一部は、本研究は、九州大学応用力学研究所の共同利用研究の助成、科学研究費補助金基盤（A）（No. 18H03848）および基盤（C）（No.23340181 and No. 16K04999）、長岡技術科学大学 高専連携教育研究プロジェクト、名古屋大学低温プラズマ科学研究センターにおける共同利用・共同研究で行われた。

参考文献

- [1] H. Kawasaki, et al., Jpn. J. Appl. Phys 59, SAAC01, (2019).
- [2] H. Kawasaki et al, Jpn. J. Appl. Phys. 60 SAAB10 (2021)
- [3] H. Kawasaki et al, Jpn. J. Appl. Phys 61 SA1019 (2021)

「プラズマと数理工学」報告書

2023年2月15日
多羅間 大輔

目的 核融合エネルギーの実現、地球における気候変動、風力エネルギーなどの異なる問題の共通点に、流体やプラズマの数理に関する探求が必要となることはよく知られている。これらの具体的な問題に関しては、系の振る舞いが複雑なため、物理学的な基礎方程式（Navier-Stokes 方程式や Colioli 力・Lorentz 力を含む方程式系）を直接的な数値計算により解く方法に加え、簡約化されたモデルに基づく解析が威力を発揮する。こうした簡約化されたモデルの導出にあたり、物理的な直感に基づく大胆な仮定や、問題の持つ時定数や空間スケールの違いから展開パラメータを定義し漸近的に方程式を簡約化するなどの方法が実際の解析においてはとられている。

本研究の目的は、核融合、気候変動、風車エネルギー等の問題の中で用いられるモデル方程式について、上述の両者の方法を組み合わせることで、数学的に厳密に導出された、物理的な意味が明確な強靱なモデル方程式を得ることにある。個別の工学的課題や物理的課題という視点から離れ、それぞれの問題に用いられている方程式系の持つ数理構造という点から共通点を探ることを目的とする。応用力学研究所で行われている物理的及び工学的観点からのアプローチに加え、新たに数理的視点を持ち込むことに特徴があると言えるであろう。得られた方程式の解の存在や安定性について調査を進め、最終的な非線形構造を含む乱流状態の分岐を議論する。

方法 複数の分野に共通するモデル方程式の具体例として、非線形 Schrödinger 方程式 (Nonlinear Schrödinger equation, NLS と略す。) について考察を進める。NLS は量子系に有効であることは言うまでもなく、流体やプラズマに励起される古典物理学的な波動の振幅変調に関する非線形解析にも用いられる。モデル方程式としての NLS は、搬送波と振幅変調の持つ時定数の違いから導出されたものである。NLS は可積分系であることが知られており、いくつかの厳密解の構成法が知られている。本研究では、これらの厳密解が得られる条件を整理し、特定の解が選択されるための具体的問題のもつ物理的な条件を探る。

結果 厳密解の一覧とその解が得られる条件の一覧を図1（小菅氏提供）に示す。よく知られているソリトン解は定常的に伝搬する解であり、一旦励起されれば安定に伝わり続ける。その一方でブリーザーと呼ばれる非線形波動は、その名前の通り時間的にエネルギーが局所的に集中し、その後散乱する。時間的には突然の波高が高くなることに相当し、いわゆる津波的な振る舞いがすることがわかる。時間的に一回だけ起こるものや、周期的に繰り返すものがあることがわかる。この小菅氏らによる結果は、[1, 2] により発表されている。

考察 NLS の厳密解とその存在条件を整理することができた．それぞれのブリーザー解が励起される条件に着目すると，パラメータの間に $\nu = \sqrt{-1}\mu$ という関係があることがわかり，ある極限に相当するものと考えられる．今後はこれらの中間状態を現す解を探り，どちらの解へと分岐していくかという条件についてより詳しく解析を進める予定である．

なお，関連する話題として，小菅氏が主催する「非線形プラズマ科学セミナー」（オンライン）にて開催された辻氏の講演 [3] での議論も行っている．

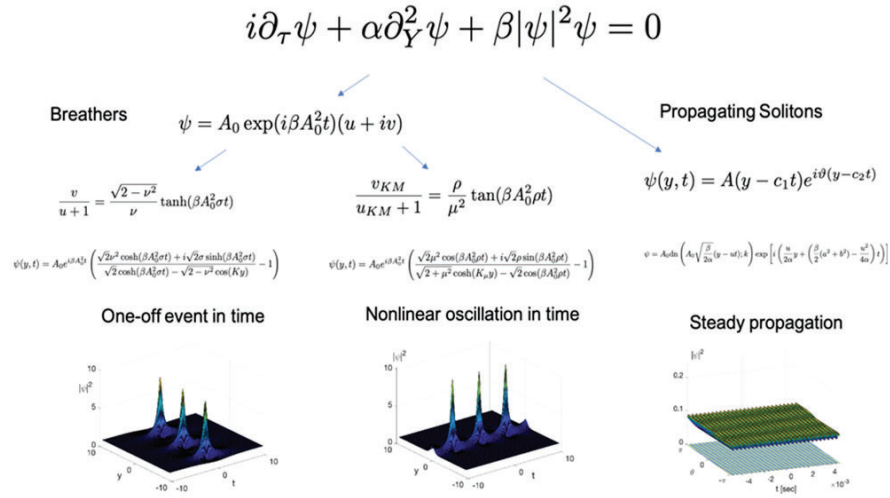


図 1：非線形シュレディンガー方程式と幾つかの厳密解とそれらが導かれる仮定の一覧。

References

- [1] Y. Kosuga, S. Inagaki, Y. Kawachi, A fate of nonlinear evolution of drift waves: Excitation of nonlinear breathers, Phys. Plasmas, 29, 122301, 2022.
- [2] Y. Kosuga, Excitation of nonlinear breathers in magnetized plasmas, talk at 6th AAPPS-DPP, 2022. (2022 年 10 月 12 日)
- [3] 辻英一,「孤立破裂の 2 次元相互作用について」, オンライン研究セミナー「非線形プラズマ科学セミナー」, 2022. (2022 年 9 月 2 日)

ラジカル含有リチウム酸化物薄膜の水素吸収および放出過程

Hydrogen absorption and release processes for radical-induced lithium oxide films

名城大学理工学部 土屋 文

Bun Tsuchiya

Faculty of Science and Technology, Meijo Univ.

目的 安全でクリーンな水素酸素燃料電池は、火力発電や原子力発電に替わる発電機として世界的に大きな期待を寄せられている。本研究室では、リチウム酸化物薄膜を水素(H)供給源とした水素酸素マイクロ燃料電池の開発に取り組んでいる。これまで、本研究室では、リチウム酸化物一つである Li_2ZrO_3 は多量の水(H_2O)および H を吸収し、その吸収された H の解離温度は約 100°C 以下であることを発見した。しかしながら、このマイクロ燃料電池の開発を目指すためには、より低い温度で H を解離する H 供給源を必要とする。本研究では、プラチナ(Pt)被覆により Li_2ZrO_3 表面にラジカルを形成させ、H 貯蔵量の増加および H 解離温度の低下を目指す。特に、イオンビーム分析の一つである反跳粒子検出(ERD: elastic recoil detection)法を用いて、 Li_2ZrO_3 表面に蓄積された H 濃度を測定し、また、九州大学応用力学研究所に設置された四重極型質量分析計(Q-mass)を用いた昇温ガス脱離(TDS)法により、H の解離温度を調べ、 Li_2ZrO_3 中の H 吸収および放出過程について明らかにすることを目的とした。

実験方法 これまでの研究成果に基づき、炭酸リチウム(Li_2CO_3)および酸化ジルコニウム(ZrO_2)粉末を 1300°C 以上の高温および空気雰囲気において焼結することによって、直径 8 mm、厚さ 1 mm のディスク状の Li_2ZrO_3 試料を作製した。 Li_2ZrO_3 試料の結晶構造、格子定数および体積密度はそれぞれ単斜晶(monoclinic)、 $a=c=0.541\text{ nm}$ 、 $b=0.903\text{ nm}$ および 3.46 g/cm^3 であった。次に、マグネトロンスパッタリング装置を用いて、室温および真空雰囲気において試料両面に厚さ約 25 nm の Pt を蒸着した。蒸着後、電界放出形走査電子顕微鏡(FE-SEM)を用いて、試料表面の形態を観測した。これらの試料内部には、作製時に吸収された H_2O および CO_2 等による残留水素および様々なガス種が多く含まれているため、真空雰囲気において室温から約 350°C までの各温度において熱処理された。次に、室温および 30~55 %R.H.の相対湿度の空気(水蒸気)を真空装置へ約 $1\times 10^5\text{ Pa}$ になるまで導入した後、各空気暴露時間後に精密電子天秤を用いた重量増加(WG: weight gain)およびイオンビーム分析を用いた ERD 測定を行った。

次に、水素吸収した試料を真空雰囲気においてセラミックスヒーターにより室温から $400\sim 500^\circ\text{C}$ までの各温度で 10 分間の等時加熱(isochronal annealing)した後、ERD 法により試料表面の水素濃度分布を測定し、試料からの水素放出量を求めた。また、水素分子が試料から放出されていることを Q-mass を用いた TDS 法により確認するとともに、生成された水素分子量から水素放出量を求めて、ERD 法によって求めた値と比較した。得られた結果から、表面改質された Li_2ZrO_3 試料の水および水素吸収、蓄積および放出機構のメカニズムを明らかにした。

実験結果および考察 室温および 30-55 %R.H.の相対湿度の条件において、各空気暴露時間後に測定された WG スペクトルを図 1 に示す。図 1 より、Pt- Li_2ZrO_3 試料の重量増加の割合は、空気暴露時間の増加とともに増加した。その重量増加は約 2500 hrs(約 3 ヶ月)において Li_2ZrO_3 試料の飽和値の約 5 倍に達することがわかった。この重量増加の速度は、湿度に大きく影響することもわかった。従って、この重量増加は大気中の水蒸気吸収が要因の一つであると考えられる。次に、ERD 法により、多量の H が試料作製時に吸収されることがわかった。約 350°C までの真空加熱により、ほとんどの残留 H は放出されるが、試料中の H 濃度が空気暴露により再び増加することがわかった。この結果より、重量増加は大気中の水蒸気吸収が要因の一つであることが明らかになった。

次に、室温および 30-55 %R.H.の相対湿度の条件で、4000 hrs(約 4 ヶ月)以上の長時間の空気暴露により重量変化がほぼ一定になった Pt- Li_2ZrO_3 試料について、室温から $400\sim 500^\circ\text{C}$ の温度までの各温度で 10 分間の isochronal annealing 実験を行い、ERD 法を用いて Pt- Li_2ZrO_3 試料中の捕捉 H 濃度の変化を評価した。ERD スペクトルより、Pt- Li_2ZrO_3 試料中の捕捉 H 濃度は、約 100°C 以下の低温で急激に減少することがわかった。また、Q-mass を用いた

TDS 法により、試料から放出されるガス種の判別を行った。 Li_2ZrO_3 および $\text{Pt-Li}_2\text{ZrO}_3$ 試料から得られた TDS スペクトルをそれぞれ図 2(a)および(b)に示す。 Li_2ZrO_3 試料の場合、図 2(a)より、 H_2O および CH_4 が約 30°C の低温から放出し、続いて H_2 が約 90°C 、 CO_2 が約 210°C の温度から観測された。他方、 $\text{Pt-Li}_2\text{ZrO}_3$ 試料の場合、図 2(b)より、 H_2 および CO_2 がそれぞれ約 50°C および約 90°C のより低温から放出されており、さらに各ガス種の放出量は、Pt 効果により約一桁増加することになった。従って、Pt 蒸着による表面改質は H_2O を室温で分解して H を貯蔵する水分解・貯蔵特性を向上させるだけでなく、 CO_2 の吸収、蓄積および放出特性も改善させることが明らかになった。

以上の実験結果を基にすると、水分解、水素および二酸化

炭素の吸収・貯蔵・放出におけるメカニズムについて以下のことが考えられる。①Pt 蒸着によって Li が表面に偏析、また Pt が酸素と反応して酸素欠損(O 空孔)が形成される。②空気中に含有する H_2O が試料表面に偏析した Li および形成された O 空孔と反応して H および OH に分解する。③生成された H および OH は拡散して O 空孔に捕獲される、また Li と反応して LiOH を形成する。⑤空気中に含有する CO_2 が LiOH と反応して、 Li_2CO_3 が形成され、 CO_2 が捕獲される。⑥加熱によって O 空孔から脱離した H 同士の再結合により生成された H_2 、H と OH との再結合により生成された H_2O 、H と Li_2CO_3 との反応により生成された CO_2 が放出される。この $\text{Pt-Li}_2\text{ZrO}_3$ 材料は、空気中の H_2O を常温で選択的に吸収し、約 50°C の低温で H_2 を放出させる優れた特性を有しており、また、大気において安定であるため、 H_2O 吸収・H 蓄積・ H_2 放出特性は劣らず、何度でも繰り返して利用することが可能である。

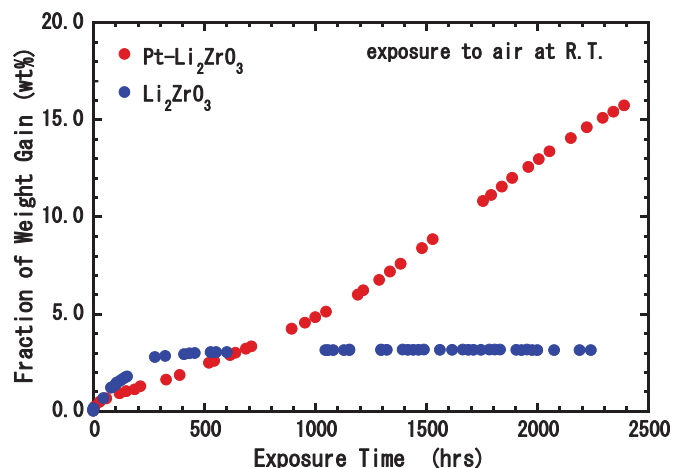


図 1 Li_2ZrO_3 および $\text{Pt-Li}_2\text{ZrO}_3$ 試料における重量増加の空気暴露時間依存性。

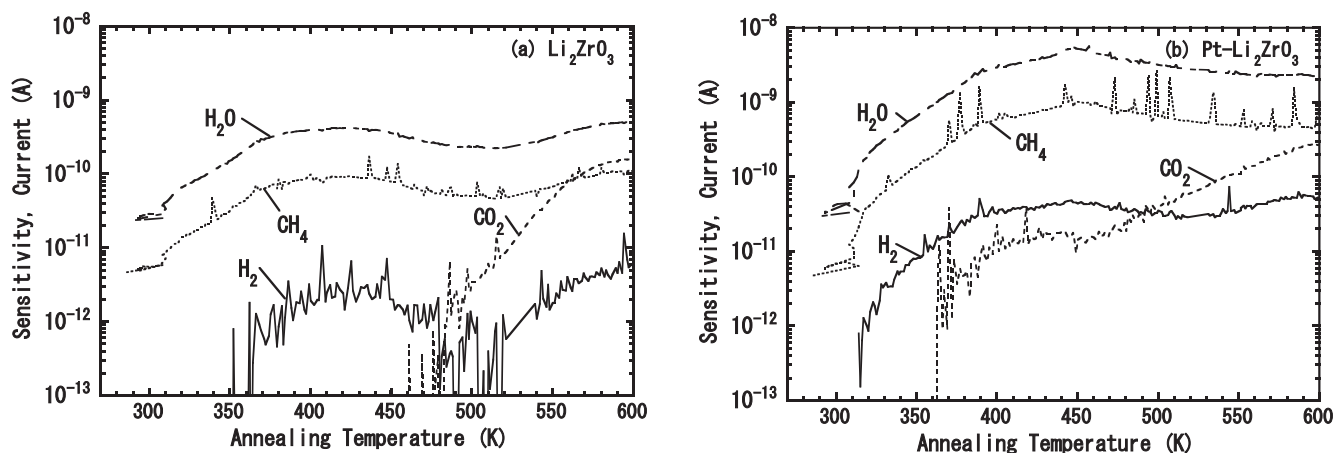


図 2 室温で空気暴露された(a) Li_2ZrO_3 および(b) $\text{Pt-Li}_2\text{ZrO}_3$ 試料における TDS スペクトル。

まとめ マグネトロンスパッタリング装置を用いて約 25 nm の Pt を被覆した後、約 350°C までの真空加熱で表面改質処理を行った $\text{Pt-Li}_2\text{ZrO}_3$ 試料の H_2O 分解、H の吸収および蓄積特性について、WG、ERD および TDS 法を組み合わせで調べた。 $\text{Pt-Li}_2\text{ZrO}_3$ 試料の重量増加の割合は、室温および 30～55 %R.H.の相対湿度の空気雰囲気の下において、約 2500 hrs(約 3 ヶ月)で Li_2ZrO_3 試料の飽和値の約 5 倍に達することがわかった。この重量増加は、 H_2O の解離、 LiOH および Li_2CO_3 の形成(即ち、 CO_2 の捕獲)が Pt 被覆による Li の偏析および O 空孔の形成によって促進されたことを表す。さらに、 H_2 が Pt 被覆効果により約 50°C の低温で放出されることがわかり、低エネルギーによる H_2O 分解、H 吸収および H_2 放出の可能性を示唆した。